

1/69/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2006 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0006706919 - Drawing available

WPI ACC NO: 1994-088005/

XRPX Acc No: N1994-069008

Optical beam recording equipment - has current-voltage conversion resistance of APC circuit which drives semiconductor laser and lowers optical output of semiconductor laser according to temp. rise

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF)

Inventor: YASUDA H

Patent Family (1 patents, 1 countries)

Patent Application

Number	Kind	Date	Number	Kind	Date	Update
JP 6037982	A	19940210	JP 1992193968	A	19920721	199411 B

Priority Applications (no., kind, date): JP 1992193968 A 19920721

Patent Details

Number	Kind	Lan	Pg	Dwg	Filing Notes
JP 6037982	A	JA	4	4	

Title Terms /Index Terms/Additional Words: OPTICAL; BEAM; RECORD; EQUIPMENT;

CURRENT; VOLTAGE; CONVERT; RESISTANCE; APC; CIRCUIT; DRIVE; SEMICONDUCTOR

; LASER; LOWER; OUTPUT; ACCORD; TEMPERATURE; RISE

Class Codes

International Classification (Main): H04N-001/04

(Additional/Secondary): G02B-026/10, G03B-027/72, H01S-003/133

File Segment: EngPI; EPI;

DWPI Class: T04; U12; V08; W02; P81; P82

Manual Codes (EPI/S-X): T04-G04; T04-G10A; U12-A01B4; V08-A03A1; V08-A04A;

W02-J02B2B; W02-J03A5

⑫ 公開特許公報 (A) 平4-193968

⑬ Int. Cl. 5

C 23 C 28/00
B 32 B 15/04
C 23 C 14/06

識別記号

府内整理番号

B 6813-4K
7148-4F
9046-4K

⑭ 公開 平成4年(1992)7月14日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 耐食性に優れた蒸着 A 1 系めっき鋼材

⑯ 特 願 平2-326561

⑰ 出 願 平2(1990)11月27日

⑱ 発明者 寺田 誠	兵庫県姫路市御国野町深志野950-2
⑲ 発明者 川福 純 司	兵庫県神戸市東灘区魚崎中町1-1-24
⑳ 発明者 加藤 淳	兵庫県神戸市東灘区北青木2-10-6
㉑ 発明者 木原 敦 史	兵庫県神戸市灘区篠原伯母野山町2-3-1
㉒ 発明者 池田 貢 基	兵庫県神戸市灘区篠原伯母野山町2-3-1
㉓ 発明者 入江 広 司	兵庫県加古川市平岡町二俣1012
㉔ 出願人 株式会社神戸製鋼所	兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号
㉕ 代理人 弁理士 植木 久一	

明細書

1. 発明の名称

耐食性に優れた蒸着 A 1 系めっき鋼材

2. 特許請求の範囲

(1) 鋼材表面に、最下層として A 1 または A 1 合金よりなる蒸着めっき層が形成され、最上層部に厚さが $0.1 \mu m$ 以上の酸化物系セラミックス層が形成されたものであることを特徴とする耐食性に優れた蒸着 A 1 系めっき鋼材。

(2) 最下層と最上層の間に、中間層として、A 1 または A 1 合金と酸化物系セラミックスとの混合物層もしくは反応層が形成されている請求項 (1) に記載の蒸着 A 1 系めっき鋼材。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、自動車のマフラーや焼却炉構成部材等の耐熱部材、家庭用電気製品、建築材料等として有用な耐食性に優れた蒸着 A 1 系めっき鋼材に関するものである。尚本発明で使用される鋼材は板状、棒状、線状、管状等形状の如何を問うもの

ではないが、本明細書では最も一般的な鋼板を主体にして説明する。

【従来の技術】

A 1 めっき鋼板は耐熱性、耐候性、熱反射性、審美性等において非常に優れたものであり、且つ生産コストも比較的安価であるところから、前述の様な用途を中心にして広く利用されている。しかしながら A 1 は塩素イオンなどのハロゲンイオンが存在する腐食環境下で孔食を起こしやすいものであるため、A 1 めっき層の孔食が進行して素地鋼板まで達すると、素地鋼板の腐食により赤銹が発生して外観を損ねる。そこで耐食性を高めるため、たとえば A 1 めっき鋼板上にクロメート皮膜や耐食性有機皮膜を形成すること等が行なわれている。しかしながらこれらの皮膜は非常に薄いものであるから、加工時や使用時に破壊もしくは損傷し易く、十分な防食性改善効果は得られない。

一方、A 1 めっき層に孔食を生じた場合でも赤銹等が生ずることのない様に、素地鋼板として例

えばCr含有鋼やステンレス鋼等の耐食性鋼板を使用することも提案されているが、この方法では素地鋼板自体が高価となる。またCrやSi等を含む耐食性鋼板に溶融Alめっき処理を施す場合は、一般にめっき前処理として焼鈍ーガス還元が行なわれているが、これらの工程を通じて鋼板表面にCrやSiの酸化物皮膜が形成され、溶融Alの濡れ性が悪くなつてAlめっきが不均一になるという問題もある。

更に溶融めっき法によってAlめっきを行なう場合は、溶融Al浴が700°C程度の高温であるため素地鋼板とAlめっき層の界面にFe₂Al₃等の脆弱な金属間化合物が形成され、その後の加工工程でめっき剥離を起こす原因になる。またこれらのFe-Al系金属間化合物は、Alめっき層や素地鋼板（ステンレス鋼は除く）より電気的に貴であるため、Alめっき層の孔食が該金属間化合物層まで達したあとは、ガルバニック作用により素地鋼板の腐食が急速に進行するという問題もある。

においても優れた耐食性を発揮し得る様な蒸着Al系めっき鋼材を提供しようとするものである。

[課題を解決するための手段]

上記課題を達成することのできた本発明に係る蒸着Al系めっき鋼板の構成は、鋼材表面に、最下層としてAlまたはAl合金よりなる蒸着めっき層が形成され、最上層部に厚さが0.1μm以上の酸化物系セラミックス層が形成されたものであるところに要旨を有するものである。

[作用]

本発明者らは、かねてより真空蒸着法によって鋼板上にAlまたはAl合金めっき層を形成する技術について研究を行なつており、こうした研究の結果、たとえばめっき層にCrやTi等の合金化元素を含有させたAl-CrもしくはAl-Ti合金めっき鋼板は、溶融Alめっき、溶融Al-Si系めっき、蒸着純Alめっき等の施された鋼板に比べて優れた耐食性を示すことを確認している。これは、Al合金めっき層自身の耐食

そこでこうした金属間化合物の生成を抑えるため、溶融Al浴中にSiを10%程度添加した溶融Al-Si系めっき鋼板が提案されたが、SiはAlの耐食性を低下させる方向に作用するため、好ましい方法とは言えない。

この様に従来の溶融Al系めっき鋼板は、耐食性や加工性の全ての要求を満たすものではない。

また最近、蒸着法によって鋼板表面にAlもしくはAl合金めっきを行なう方法が開発され、この方法であればめっき層と素地鋼板の境界部にAl-Fe系金属間化合物が生成する現象は抑えられるが、前述の様な腐食環境下の耐食性については、溶融Alめっきの場合と同様に満足し得るものとは言えない。

[発明が解決しようとする課題]

本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであつて、Al-Fe系金属間化合物の生成を抑えることによつて優れた加工性を得ることのできる蒸着Al系めっき鋼材に注目し、腐食環境下

性が純Alめっき等に比べて高く、また合金化元素の添加によってめっき層の電位が素地鋼板の電位に近づけられ、局部電池の形成によるめっき層の溶解速度が低下するためと思われる。

しかしながらAl系めっき鋼板の場合でも、用途によつては素地鋼板の腐食を防止するためめっき層に十分な犠牲防食機能を持たせることが要求されることもある。その場合はAl合金めっき層を十分に卑な電位のものとする必要があるが、犠牲陽極作用を発揮させるうえで最も有効なのは電気化学的に最も卑な純Alであり、これに合金化元素を加えたAl合金めっきでは犠牲陽極作用が低下してくる。従つてこの方法は現実的ではない。

この様にAl系めっき層自身の溶解速度低減による耐食性向上効果と、犠牲陽極作用による素地鋼板の保護効果の間には相反する効果をもたらすものであり、両者の効果を同時に高めることはできない。

そこで本発明者らは、めっき層の電位は純Al

のままの卑な電位に保ち、めっき層自身の溶解速度については他の手段でこれを低下させることが望ましいと考え、蒸着めっき層表面に耐食性保護層を形成する方向で研究を進めた。その結果、めっき層の最上層に耐食性保護層として酸化物系セラミックス層を形成すれば、腐食環境下におけるめっき層の溶解速度が低下し、耐食性が高められることを知った。尚該めっき層の最下層部については、犠牲陽極作用を効果的に發揮させる意味から純AIが最も好ましいが、素地鋼板よりも卑な電位を有するものであればそれなりの犠牲陽極作用を發揮するので、Cr, Ti等の合金化元素含有量の少ないAI合金、あるいは比較的卑な合金化元素を用いたAI合金とすることも可能である。

尚AI合金の中でもAI-Cr合金やAI-Ti合金はそれ自身の耐食性が優れたものであるから、最下層を構成するAI合金の中でも好ましいものとして推奨される。

本発明においてAI系めっきの最上層部に耐食

やバウダリング現象を起こす恐れが出てくるので、該セラミックス層の肉厚は20μm以下、より好ましくは10μm以下に抑えるのがよい。

上記酸化物系セラミックス層に対し、最下層部として形成されるAIまたはAI合金となる蒸着めっき層の構成材は前述の通りであり、本発明における蒸着AI系めっき層は上記最上層と最下層の2層構造からなるものであってもよいが、該最上層と最下層の間に、中間層として酸化物系セラミックスとAIまたはAI合金との反応物層を形成すれば、層間接着性が高められて加工時におけるめっき層の層間剥離が防止されるので好ましい。

尚最下層および必要により形成される中間層の肉厚は特に限定されないが、耐食性表面処理鋼板としての機能を十分に發揮させるには、前述の保護層(最上層)を含めてAI系めっき層全体としての付着量で規定するのが好ましく、犠牲陽極作用を含めた耐食効果と加工性および製造コスト等を総合的に考慮して最も一般的なのは5~80

性保護層として形成される酸化物系セラミックスの種類は特に限定されないが、腐食環境下で変質し難い(たとえば水の存在下で水酸化物やオキシ水酸化物に変質したり、ハロゲンイオンと反応してハロゲン化物に変質することがない)ものとして好ましいのは、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化チタン、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化ジルコニアム、酸化モリブデン、酸化タンクステン、酸化亜鉛等であり、これらは複合酸化物として使用することも可能である。

該酸化物系セラミックスによる表面保護効果を有効に發揮させるには、該セラミックス層の肉厚を0.1μm以上にしなければならず、これより薄いとその下層部を十分に覆うことができず、表面保護層もしくはバリアー層としての作用が有効に発揮されない。該セラミックス層の表面保護効果をより確実に発揮させるには、肉厚を0.5μm以上とするのがよい。肉厚の上限は特に限定されないが、厚くなり過ぎるとめっき層全体の塑性変形能が低下してプレス加工等の際にめっき層が亀裂

g/m²、より好ましくは10~60g/m²の範囲である。

蒸着めっき法にも格別の制限はないが、代表的な方法として以下に実施例図面を挙げて説明する。即ち第1、2図は本発明の蒸着AI系めっき鋼板を製造するための蒸着法を例示する縦断面説明図であり、図中1は蒸着室、2は帯鋼、3はサポートロール、4は真空排気口、5は電子銃、6は電子線、7a, 7b, 7cは原料容器、8a, 8b, 8cは蒸着原料を示す。即ち高真空状態に保持された蒸着室1内における帯鋼2の走行軌跡下方に、原料容器7a, 7b, 7cを配置して夫々に蒸着原料8a, 8b, 8cを装入しておき、これらを電子銃5から放出される電子線6によって加熱蒸発させながら、帯鋼2を矢印方向に走行させる。このとき帯鋼2の走行方向に沿って第1図では2つの原料容器7a, 7cに夫々(AIまたはAI合金)と(酸化物系セラミックス)を装入し第2図では3つの原料容器7a, 7b, 7cに夫々(合金元素またはAI合金)、(AIまた

は A 1 合金) および (酸化物系セラミックス) を挿入し、これらを加熱蒸発させながら帶鋼を矢印方向へ走行させる。そうすると、第 1 図の例では、帶鋼 2 の表面にまず A 1 または A 1 合金が蒸着した後、その下流側でその表面に酸化物系セラミックスが蒸着し、略 2 層構造の蒸着 A 1 系めっき層が形成される。この場合、原料容器 7 a, 7 c を近接させ、各容器からの蒸気が帶鋼 2 に蒸着される時点で、両者の蒸気が部分的に重なり合う様な配置にしておけば、A 1 または A 1 合金層と酸化物系セラミックス層の間に、両者の混合物からなる中間層を形成することもできる。

また第 2 図の例では、帶鋼 2 の表面にまず合金元素または A 1 合金が蒸着し、次いで A 1 または A 1 合金が蒸着し、最後に酸化物系セラミックスが蒸着し、本発明の蒸着 A 1 系めっき層が形成される。

この様な方法を採用すれば、多層構造の蒸着 A 1 系めっき層を一気に形成することができるので有利である。しかし本発明は蒸着処理法自体に

層向上と共に、ピンホール欠陥等のない蒸着めっき層が得られ易くなるので有利である。

本発明の蒸着 A 1 系めっき鋼材は、以上の様に最上層に酸化物系セラミックス層の形成された基本的に 2 層もしくは 3 層構造のめっき層が形成されたものであるが、これを実用化するに当たっては、更に後処理としてクロメート処理や有機樹脂被覆処理等を施し、耐食性や美感を更に改善したり、あるいは耐指紋性等の特性を与えることも勿論可能である。

【実施例】

実施例 1

A 1 キルド鋼よりなる帶鋼を被めっき材として使用し、第 1 図に示した方法に準じて下記の条件で蒸着 A 1 系めっきを行なった。

(めっき条件)

被めっき材： A 1 キルド鋼帶

被めっき材前処理：

アルカリ電解脱脂後に真空中に導入し、電子線照射による加熱及び A 1 イオンポンバードメン

特徴がある訳ではないから、たとえば複数の蒸着室を連続して夫々の蒸着層を形成していく方法等の様に、図示した以外の蒸着めっき法を採用することが排除されるものではない。

また第 1, 2 図に示した様な蒸着めっき法を採用する場合においても、蒸発のための加熱源として電子線以外に抵抗加熱、高周波誘導加熱、レーザービーム加熱等を採用することも勿論可能である。しかし電子線加熱法は、原料表面に直接照射して加熱することができ、その出力を変えることによって蒸発速度を容易に変えることができるなど、操作性が良く且つメンテナンス性も良好であるので、最も好ましい加熱蒸発法として賞用される。また本発明で採用される蒸着法とは、広義の蒸着法を意味するものであって、イオンプレーティング法、スパッタリング法、CVD 法等も包含されるものである。これらの中でもイオンプレーティング法は、蒸発金属等の蒸着エネルギーが通常の真空蒸着法を採用した場合よりも高くなり、素地鋼板に対する蒸着めっき層の密着性が一

トによる鋼帶表面の活性化前処理を行なう

めっき前の被めっき材温度： 300 ℃

蒸発原料 A (第 1 図中の 8 a に相当) : A 1

蒸発原料 B (第 1 図中の 8 c に相当) :

S i O₂, または A l₂O₃,

蒸発槽 A (第 1 図中の 7 a に相当) :

アルミナシリカ系セラミックス系蒸発槽

蒸発槽 B (第 1 図中の 7 c に相当) :

S i O₂ の場合 : グラファイト系蒸発槽

A l₂O₃ の場合 : 水冷式銅製蒸発槽

蒸発原料の加熱蒸発源 :

ピアス型電子線 (最大出力 300 kW)

電子線の走査方法等 :

磁場による電子線の偏向、蒸発原料表面上の走査 (スキヤニング) 及び蒸発槽間のシャンピング

蒸着室の真空度 : 約 1 × 10⁻¹ Pa

実施例 2

実施例 1 で用いたのと同じ帶鋼を被めっき材として使用し、第 2 図に示した方法に準じて下記の

条件で蒸着 A 1 系めっきを行なった。

(めっき条件)

被めっき材:

被めっき材前処理:

めっき前の被めっき材温度:

蒸発原料の加熱蒸発源:

電子線の走査方法等:

蒸着室真空度:

以上実施例 1 と同じ

蒸発原料 A (第 2 図中の 8 a に相当) : Cr

蒸発原料 B (第 2 図中の 8 b に相当) : Al

蒸発原料 C (第 2 図中の 8 c に相当) : SiO₂

蒸発槽 A (第 2 図中の 7 a に相当) :

アルミナシリカ系セラミックス系蒸発槽

蒸発槽 B (第 2 図中の 7 b に相当) :

アルミナシリカ系セラミックス系蒸発槽

蒸発槽 C (第 2 図中の 7 c に相当) :

グラファイト系蒸発槽

得られた蒸着 A 1 めっき鋼板のめっき層の構成

および耐食性評価結果を第 1 表に一括して示す。

但し、耐食性評価法は下記の通りとした。

(耐食性評価法)

J I S Z 2371 に基づく塩水噴霧試験を行ない、以下に示す 2 つの評価を行なった。

1) 耐白錆性 (白錆発生抑制効果)

A 1 系めっき層の腐食によって生じる白錆発生の抑制効果を調査

◎ : 優

○ : 良

△ : やや劣る

× : 劣る

2) 耐赤錆性 (赤錆発生抑制効果)

被めっき材 (素地鋼板) の腐食によって生じる赤錆発生の抑制効果を調査

◎ : 優

○ : 良

△ : やや劣る

× : 劣る

第 1 表

No.	酸化物種類 (上図)		A 1 系めっき層 (下図)		中間層の 付着量 (g/m ²)		耐食性評価		備考
	酸化物種類	膜厚 (μm)	めっき種類	付着量 (g/m ²)	有無	耐白錆性	耐赤錆性		
1	SiO ₂	0.1	純 A 1	40	無	○	○	○	実施例
2	n	0.5	n	n	n	○	○	n	
3	n	1	n	n	僅か有	○	○	n	
4	n	5	n	n	有	○	○	n	
5	n	0.04	n	n	無	△	×	×	比較例
6	n	無し	n	n	-	×	×	n	
7	Al ₂ O ₃	0.1	n	n	無	○	○	○	実施例
8	n	0.8	n	n	無	○	○	○	
9	n	2	n	n	n	○	○	n	
10	n	5	n	n	僅か有	○	○	n	
11	n	0.03	n	n	無	×	×	×	比較例
12	SiO ₂	0.2	Al-10%Cr	20	n	○	○	○	実施例
13	n	1	n	n	n	○	○	n	
14	n	4	n	n	僅か有	○	○	n	
15	n	0.02	n	n	n	△	○	○	比較例
16	n	無し	n	n	-	×	○	n	
17	n	無し	溶融 A 1	40	-	×	×	n	
18	塗布型クロメート処理材	n	n	-	△	×	×	n	
19	有機皮膜被覆処理材	**	n	n	-	○	△	n	

*: クロメート付着量 3.0 g/m²**: クロメート処理後 (3.0 g/m²) にポリアクリル系樹脂塗布 (1.8 /m²)

第1表からも明らかである様に、本発明の規定要件を満足する実施例（No. 1～4, 7～10, 12～14）は、いずれも優れた耐白錆性および耐赤錆性を有しているのに対し、本発明で定める要件のいずれかを欠く比較例は、次に示す様に耐白錆性および耐赤錆性のいずれかが劣悪である。

No. 5, 6, 11, 15, 16：保護層として酸化物系セラミックス層が形成されていないか或は厚みが不足する比較例であり、耐白錆性、耐赤錆性共に劣悪である。

No. 17：溶融A1めっきを施しただけの従来材であり、耐白錆性、耐赤錆性共に非常に悪い。

No. 18, 19：溶融A1めっき層の表面に、耐食性改善のためクロメート処理を施し、或は更に有機樹脂塗膜を形成したものであるが、それでも十分な耐食性は得られない。

【発明の効果】

本発明は以上の様に構成されており、最上層部

に耐食性保護層として酸化物系セラミックス層が形成され、最下層部にA1またはA1合金層が形成された蒸着A1系めっき層を形成し、或は必要により酸化物系セラミックスとA1またはA1合金との混合物もしくは反応物よりなる中間層を形成することにより、めっき層の最下層側における電位を卑に保って犠牲陽極作用を有効に發揮せしめつつ、表層部の溶解速度を著しく遅くすることができ、耐白錆性および耐赤錆性に優れたA1系めっき鋼材を提供し得ることになった。

4. 図面の簡単な説明

第1, 2図は本発明の実施例で採用した蒸着法を示す概略縦断面説明図である。

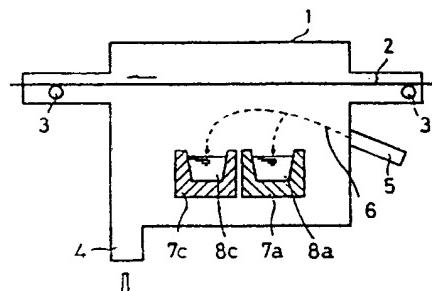
1 … 蒸着室	2 … 帯鋼
3 … サポートロール	4 … 真空排気口
5 … 電子銃	6 … 電子線
7a～7c … 原料容器	8a～8c … 蒸着原料

出願人 株式会社神戸製鋼所

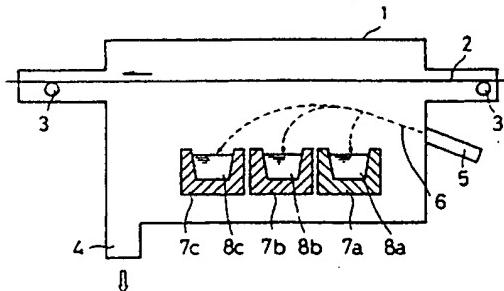
代理人 弁理士 植木久



第1図



第2図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.